

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-006708

(43)Date of publication of application : 12.01.2001

(51)Int.Cl.

H01M 8/04

H01M 4/86

H01M 8/10

(21)Application number : 11-176084

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 22.06.1999

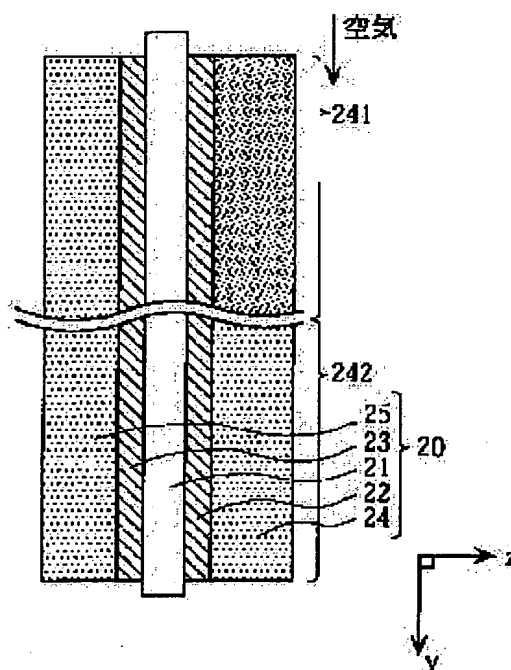
(72)Inventor : ISONO TAKAHIRO  
MIYAKE YASUO

## (54) SOLID HIGH POLYMER FUEL CELL

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To keep a wet condition throughout a solid high polymer film area even if an oxidizer gas which is not humidified is supplied, by lowering moisture permeability of a gas diffusion layer on a cathode side in the neighboring area of a gas inlet than moisture permeability of a gas diffusion layer on an anode side in other areas.

**SOLUTION:** This high polymer fuel cell is formed by interveningly inserting a solid high polymer film 21 between a cathode 22 and an anode 23 and sandwiching them by two diffusion layers, and electricity is generated by passing an oxidizing gas and a fuel gas through it. In the gas diffusion layer 24 on the cathode 22 side of the cell 20, a fluorine resin content in the front part 241 forming the neighboring area of an air inlet is made bigger than that in the back part 242 forming the neighboring area of an air outlet, and high water repellency is given to the front part. Moisture evaporation in a solid high polymer film 21 area corresponding to the front part 241 is suppressed, conductivity of the solid high polymer film 21 is uniformed, and excellent power generation effect is displayed under good stability. A structure having a thick gas diffusion layer so as to make the moisture permeability low in the neighboring area of the gas inlet on the cathode 22 side is also preferable.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 31.10.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 02.12.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-6708

(P2001-6708A)

(43) 公開日 平成13年1月12日 (2001.1.12)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テ-マコ-ト\* (参考)

H 0 1 M 8/04  
4/86  
8/10

H 0 1 M 8/04  
4/86  
8/10

K 5 H 0 1 8  
H 5 H 0 2 6  
5 H 0 2 7

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平11-176084

(22) 出願日 平成11年6月22日 (1999.6.22)

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 磯野 隆博

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72) 発明者 三宅 泰夫

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(74) 代理人 100090446

弁理士 中島 司朗

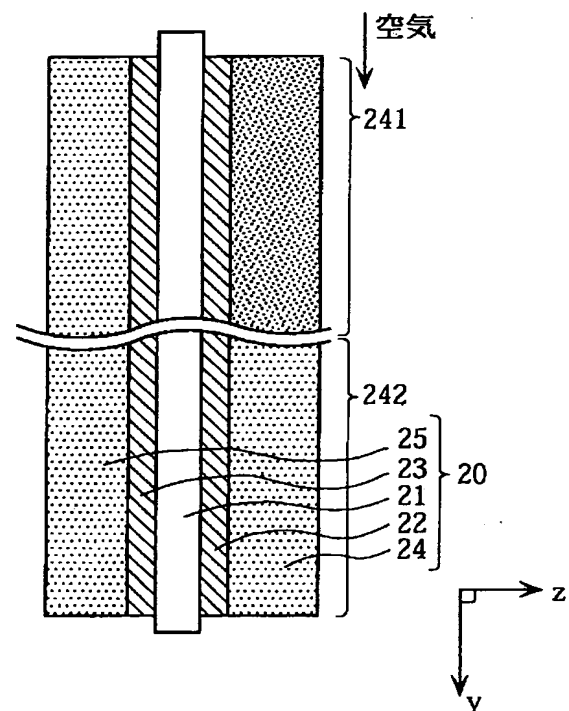
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体高分子型燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 無加湿の酸化剤ガス（空気）を供給しても固体高分子膜を全体にわたって湿潤状態に保つことにより、安定した発電が可能な固体高分子型燃料電池を提供する。

【解決手段】 カソード側のガス拡散層24の前部241のフッ素樹脂含有量を後部242よりも多くし、撥水性を高めて固体高分子膜21の湿潤性を維持する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 カソードとアノードの間に固体高分子膜を介挿し、これを2層のガス拡散層で挟持したセル構成を有し、前記カソード側のガス拡散層表面に沿って酸化剤ガス、前記アノード側のガス拡散層表面に沿って燃料ガスがそれぞれ流通されることにより発電する固体高分子型燃料電池であって、

ガス導入口付近におけるカソード側のガス拡散層の水分透過性が、その他の領域におけるカソード側のガス拡散層の水分透過性よりも低い構成であることを特徴とする固体高分子型燃料電池。

【請求項2】 前記カソード側のガス拡散層の厚みが、ガス排出口付近からガス導入口付近へ方向に沿って増加する構成であることを特徴とする請求項1に記載の固体高分子型燃料電池。

【請求項3】 前記カソード側のガス拡散層の厚みが、ガス排出口付近からガス導入口付近へ方向に沿って直線勾配で増加する構成であることを特徴とする請求項2に記載の固体高分子型燃料電池。

【請求項4】 前記カソード側のガス拡散層のガス排出口付近における厚みに対するガス導入口付近における厚みの比が1.05～2.00の範囲であることを特徴とする請求項2または3に記載の固体高分子型燃料電池。

【請求項5】 カソード側のガス拡散層の厚みに合わせてアノードもしくはアノード側のガス拡散層の少なくとも一方の厚みを変化させ、セルの厚みを一定にした構成であることを特徴とする請求項2～4のいずれかに記載の固体高分子型燃料電池。

【請求項6】 カソード側のガス拡散層の撥水剤含有量が、ガス排出口付近からガス導入口付近へ方向に沿って増加する構成であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の固体高分子型燃料電池。

【請求項7】 前記カソード側のガス拡散層の撥水剤含有量のガス排出口付近に対するガス導入口付近の比が1.05～2.00の範囲であることを特徴とする請求項6に記載の固体高分子型燃料電池。

【請求項8】 前記カソード側のガス拡散層のガス導入口付近における撥水剤含有量が、当該ガス拡散層の15～90wt%の範囲から選択された値であることを特徴とする請求項6または7に記載の固体高分子型燃料電池。

【請求項9】 前記撥水剤はフッ素樹脂であることを特徴とする請求項6～8のいずれかに記載の固体高分子型燃料電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は固体高分子型燃料電池に関し、特にセル内における固体高分子膜の湿潤性を維持するための改良技術に関する。

## 【0002】

【従来の技術】燃料電池は、アノード側に水素リッチな燃料ガス、カソード側に酸化剤ガスをそれぞれ供給し、水素と酸素を電気化学的に反応させて発電を行う電池である。酸化剤ガスには空気が用いられる場合が多い。燃料ガスには天然ガス、ナフサなどの軽質炭化水素や、低級アルコールからなる燃料ガスを改質処理したもの、あるいは純水素ガスが用いられている。

【0003】燃料電池はリン酸型、炭酸溶融塩型など電解質の種類によって様々なものがあるが、近年では固体高分子膜を電解質とする固体高分子型燃料電池の研究が積極的になされている。この固体高分子型燃料電池は、固体高分子膜の一方の面にカソードと、他方の面にアノードとを配してなるセルを、ガス拡散層で挟持した基本構造を持つ。実用的な固体高分子型燃料電池は、このような基本構造を単位セルとし、これを多数積層して高出力を得ている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】一般に、固体高分子型燃料電池では発電効率を良好にするため、固体高分子膜は湿潤していることが望ましい。こうすると固体高分子膜の内部抵抗が下がり、イオンが移動しやすくなって発電効率が向上するからである。したがって、予め加湿した酸化剤ガスを燃料電池に供給するなどの対策がなされている。

【0005】しかし、近年になって燃料電池システムのコンパクト化が望まれるようになり、これに伴い酸化剤ガスの加湿にかかるシステム要素の削減が要求され、無加湿の状態で酸化剤ガスを燃料電池に供給するといった向きが出ている。しかしながら固体高分子型燃料電池では、カソード側のガス導入口付近の酸化剤ガスの湿度は、ガス排出口付近の湿度よりも低い傾向があるため、カソード側のガス導入口付近では、固体高分子膜より比較的大量の水分が酸化剤ガス中に蒸発してしまい、この部分において燃料電池の発電効率を低下させてしまうおそれがある。特に無加湿の酸化剤ガスを供給する場合には、前記問題の影響が拡大することが予想され、その対策を早急に講じる必要がある。

【0006】このように、固体高分子型燃料電池の小型化と、その発電効率の維持を両立させるためには、いまだ技術改良の余地があると考えられる。本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであって、その目的は無加湿の酸化剤ガス（空気）を供給しても固体高分子膜を全体にわたって湿潤状態に保つことにより、安定した発電が可能な固体高分子型燃料電池を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決する手段】上記課題を解決するため、本発明はカソードとアノードの間に固体高分子膜を介挿し、これを2層のガス拡散層で挟持したセル構成を有し、前記カソード側のガス拡散層表面に沿って酸化剤ガス、前記アノード側のガス拡散層表面に沿って燃料ガスがそれ

ぞれ流通されることにより発電する固体高分子型燃料電池として、ガス導入口付近におけるカソード側のガス拡散層の水分透過性が、その他の領域におけるカソード側のガス拡散層の水分透過性よりも低い構成のものとした。

【0008】これによって、酸化剤ガス導入口付近における固体高分子膜からの水分が失われやすい傾向を抑制できるため、固体高分子膜の湿潤性を均一化することができる。具体的には、前記カソード側のガス拡散層の厚みが、ガス排出口付近からガス導入口付近への方向に沿って増加する構成とすることができる。

【0009】このように、カソード側のガス導入口付近において水分透過性が低くなるように厚いガス拡散層を配すると、この部分からの固体高分子膜の水分がガス拡散層の表面に移動しにくくなり、固体高分子膜の過剰な水分蒸発が抑制できる。結果として固体高分子膜の導電性が保持され、安定した発電が行われることとなる。また、ガス拡散層の厚みを変化させる以外にも、前記カソード側のガス拡散層の撥水剤含有量が、ガス排出口付近からガス導入口付近への方向に沿って増加する構成とすることもできる。これによって、前述とほぼ同様の効果が得られる。

【0010】

【発明の実施の形態】（実施の形態1）以下、本発明の固体高分子型燃料電池の実施の形態1について説明する。なお、本発明の主たる特徴は固体高分子膜を中心とするセル構成にあり、その他の構成要素は以降の各実施の形態で共通している。したがって、ここではまず固体高分子型燃料電池の基本構成を説明し、次にセル構成について詳細に説明する。また実施の形態2以降では、実施の形態1と重複する説明を割愛する。

＜固体高分子型燃料電池のセルユニット構成＞図1は、かかる本実施の形態1の固体高分子型燃料電池を構成するセルユニット10の組立図である。本図に示すように、セルユニット10は全体として、セル20をカソード側チャンネルプレート60と、アノード側チャンネルプレート50とで挟持した構成を持つ。

【0011】セル20は固体高分子膜21、カソード22、アノード23、ガス拡散層24、25等で構成される。固体高分子膜21は、パーフルオロカーボンスルホン酸からなる薄膜状の電解質（例えばDu Pont社製Nafion 112）である。カソード22、アノード23は、白金（Pt）担持カーボン等からなる膜であり、固体高分子膜21の両主面の中央部にそれぞれホットプレスにより密着加工されている。これらカソード22、アノード23は触媒層とも称される。

【0012】なお図1において、アノード23は固体高分子膜21の下面側にあるので破線で表示している。このセル20のカソード22側が、ガスカート40を介してカソード側チャンネルプレート60に重ねられる。ま

た、アノード23側はガスカート30を介してアノード側チャンネルプレート50に重ねられる。

【0013】このとき、カソード22とカソード側チャンネルプレート60の間、並びにアノード23とアノード側チャンネルプレート50との間には、撥水剤として例えばPTFEを含浸したカーボンペーパーからなるガス拡散層24、25がそれぞれ介挿される。これらガス拡散層24、25は集電体とも称される。アノード側チャンネルプレート50はフェノール樹脂にカーボン粉末を混合したものを射出成形してなる部材であって、ガス拡散層25と対向する面（図1で下面）において、y方向を長手方向としてx方向に一定間隔毎にリブ56が並設され、これにより同方向に水素リッチな改質ガス（燃料ガス）を流通させるチャンネル55が形成されている。

【0014】カソード側チャンネルプレート60はアノード側チャンネルプレート50とほぼ同様の部材であり、当図からは見えないが、y方向を長手方向としてx方向に一定間隔毎にリブが並設され、これにより同方向に空気を流通させるチャンネルが形成されている。さらに、固体高分子膜21、ガスカート30、40、アノード側チャンネルプレート50、カソード側チャンネルプレート60にはその四隅に開孔部61～64、41～44、211～214、31～34、51～54（44、214、34、54は不図示）が設けてあり、このうち開孔部51、53、31、33、211、213、41、43、61、63によりアノード側チャンネルプレート50のチャンネル55に燃料ガスが供給される。また、開孔部52、54、32、34、212、214、42、44、62、64によりカソード側チャンネルプレート60のチャンネルに空気が供給される。

【0015】なお、このような構成を有するセルユニット10は、実際には高電圧・高電力が取り出せるように、複数のセットが仕切板を介して積層され、その両端を一对の端板で挟持されて固定され、一つの燃料電池として組み上げられる。ここにおいて、本実施の形態1の主な特徴はセル20を中心とした構成にある。次に、セル20の構成について詳細に説明する。

【0016】＜セル構成＞図2は、セル20を厚み方向（yz平面）で切断した断面図である。ここでは固体高分子膜21を中心とし、カソード22、アノード23、ガス拡散層24、25等を図示している。これらの各要素21～25のサイズは従来と同様であり、例えば以下に示す通りである。

固体高分子膜21；x方向幅12cm×y方向長さ12cm×z方向厚さ約50μm

カソード22、アノード23；x方向幅10cm×y方向長さ10cm×z方向厚さ約20μm

ガス拡散層24、25；x方向幅10cm×y方向長さ10cm×z方向厚さ約200μm

当該セル20ではカソード22側のガス拡散層24にお

いて、カソード側チャネルプレート60への空気導入口付近（開孔部62付近）の領域である前部241のフッ素樹脂含有量が、空気排出口付近（開孔部64付近）の領域である後部242よりも多く（例えば2倍程度）、これにより前部241で比較的高い撥水性を持つように構成されている。前部241の面積は、ここでは一例としてガス拡散層24全体の50%（50cm<sup>2</sup>）を占める。

【0017】このような構成のセル20によれば、燃料電池の稼働時には、ガス拡散層25を介し、アノード23側に供給される燃料ガス中の水素はイオン化してプロトン（ $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ ）となり、固体高分子膜21中をカソード22側へ移動する。一方、ガス拡散層24を介してカソード22側に供給される空気中の酸素は酸素イオン（ $1/2 O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$ ）となり、固体高分子膜21中を移動してきたプロトンと化合して水を生じる（ $2H^+ + O^{2-} \rightarrow H_2O$ ）。

【0018】この化学的機構によって固体高分子膜21は湿潤状態になり、内部抵抗が下がって導電性を呈する。ところで従来はこのような燃料電池の稼働中、ガス拡散層24の前部241において、固体高分子膜21の水分が過度に蒸発し、この前部241に対応する領域付近での固体高分子膜の湿潤性が失われて導電性が低下し、発電効率に悪影響を生じる傾向があった。このような傾向はセルユニット10に供給する空気を予め加湿しておいても、当初は湿度がまだ低いのでどうしても生じやすく、無加湿の空気を供給する場合には特に顕著に生じる向きがある。

【0019】これに対し本実施の形態1では、前部241に対応するガス拡散層24のフッ素樹脂含有量を多くし、撥水性を高めて水分透過性を低くした構成であるため、前部241に対応する固体高分子膜21の領域の水分が蒸発しようとしても、これが十分に抑制される。その結果、固体高分子膜21の導電性は均一化が図られ、良好な安定性のもとに優れた発電効率を発揮することが可能となる。

【0020】このような本実施の形態1の優れた性能は、例えば水分蒸発が生じやすい、外部空気がセルユニット10に無加湿状態で供給される燃料電池システムなどで特に有効であると期待される。なお、ガス拡散層24に占める前部241の面積の割合は上の値に限定するものではなく、当然ながら運転条件によって調整するのがよい。例えば、燃料電池の稼働時におけるセルユニットの温度が高い場合には、水分蒸発量も増加しやすくなるため、フッ素樹脂含有量を多くする前部の面積を広く取ることが望ましいと思われる。

【0021】また、ガス拡散層24中のフッ素樹脂含有量は、前部241から後部242にかけて徐々に減少する構成としてもよい。以下、本発明の別の実施の形態について説明する。

#### （実施の形態2）

<セル構成>実施の形態1では、ガス拡散層24のフッ素樹脂の含有量を前部241で高くして固体高分子膜21の湿潤性を維持する例を示したが、本実施の形態2ではガス拡散層24の厚みを後部242に比べ、前部241で厚くした点に特徴を有する。

【0022】図3は、本実施の形態2のセル20を厚み方向（yz平面）で切断した断面図である。このガス拡散層24は、フッ素樹脂の含有量（ガス拡散層24の体積当たりの密度）は均一であるが、その厚みを後部242から前部241に向かい、次第に増加する勾配（50μm→70μm）を持つ構成になっている。なお、他の構成は実施の形態1と同様である。

【0023】このような構成のセル20によれば、ガス拡散層24の厚みが前部241で比較的に厚いため、従来より前部241に対応する固体高分子膜21の水分が、カソード22を介してガス拡散層24の表面まで移動しにくく、その水分蒸発量が抑えられる。これにより、固体高分子膜21の湿潤性が均一に保たれ、良好な導電性が維持される。

【0024】なお、図3ではカソード22側のガス拡散層24の厚みだけを変化させる例を示したが、本発明はこれに限定するものではなく、さらにアノード23側のガス拡散層25の厚みを変化させるようにしてもよい。ここで図4は、アノード23の厚みをy方向に沿って、次第に厚みを増加させる例（バリエーション1）を示したものである。ここではアノード23とともにガス拡散層24の厚みを変化させてセル20の断面形状を平行四辺形とし、セル20の厚みを一定（210μm）にしている。こうすることで、セルユニット10として組み上げた場合、これを複数積層しても厚みに偏りを生じることがなくなる。

【0025】また次に示す図5は、ガス拡散層25の厚みをy方向に沿って、次第に厚みを増加させる例（バリエーション2）を示すものである。本発明ではこのように、ガス拡散層24の厚みの調整に合わせ、アノード23あるいはガス拡散層25のいずれかの厚みを変化させるようにしてもよい。また、厚みの変化の付け方については、実施の形態2で示した直線勾配のほかに、階段状や曲線状としてもよい。

【0026】さらに図示を省略するが、実施の形態1および2を組合せ、前部241のフッ素樹脂含有量を他の領域より高めつつ、前部241の厚みを厚くするようにしてもよい。

（性能比較実験）本発明の固体高分子型燃料電池の性能を確認するため、各実施の形態で述べたセル（単セル）、すなわち実施の形態1、実施の形態2、バリエーション1、バリエーション2のセルを作製し、発電試験を行った。

【0027】実施の形態1の単セルとしては、カソード

側のガス拡散層の前部と後部のフッ素樹脂含有量を変えて4種類作製し、これらをセル1～4とした。また、比較例としてカソード側のガス拡散層のフッ素樹脂含有量が一定のものを2種類作製し、これらをセル5および6とした。セル1～4の具体的な作製方法は以下の通りである。

【0028】＜実施の形態1の単セルの作製方法＞

1. 材料の用意

固体高分子膜；パーフルオロカーボンスルホン酸膜 (Nafion 112 膜、縦12cm×横12cm×厚み50μm)

カソード側のガス拡散層；カーボンペーパー（厚み200μm）を用意し、この前部に相当する領域（縦5cm×横10cm）にフッ素樹脂（PTFE）分散溶液をスプレーした。そしてカーボンペーパーをフッ素樹脂（PTFE）分散溶液に浸漬した後、380℃で1時間焼成した。これにより、前部におけるフッ素樹脂含有量が26、30、50、60wt%、後部におけるフッ素樹脂含有量が25wt%の各ガス拡散層を作製した。

【0029】アノード側のガス拡散層；カーボンペーパ

ー（厚み200μm）を用意し、フッ素樹脂（PTFE）分散溶液に浸漬した後、380℃で1時間焼成した。これにより、フッ素樹脂含有量が25wt%のアノード側のガス拡散層を作製した。

カソードおよびアノード；Pt担持カーボン粉末、Nafion 溶液、PTFE分散溶液を、Pt担持カーボン粉末:Nafion:PTFEの重量比が100:20:10となる割合で混合し、これにより得られたスラリーを前記ガス拡散層に厚さ20μmで塗布してカソードおよびアノードとした。

【0030】2. ホットプレス工程

触媒層を塗布したガス拡散層2枚に固体高分子膜を介挿し、150℃、60secの条件でホットプレスした。このような工程により、セル1～6を作製した。なおセル5および6のガス拡散層は、カーボンペーパーにPTFE分散溶液をスプレーする以外はセル1～4のカソード側のガス拡散層と同様にして作製した。

【0031】これらのセル1～6の仕様を表1に示す。

【0032】

【表1】

	カソード側ガス拡散層 PTFE 含有量		A/B
	前部；A (wt %)	後部；B (wt %)	
セル1	26	25	1.04
セル2	30	25	1.20
セル3	50	25	2.00
セル4	60	25	2.40
セル5	25	25	1.00
セル6	40	40	1.00

【0033】次に実施の形態2の単セルとして、カソード側のガス拡散層の先端厚みと後端厚みの値を変えて4種類作製し、これらをセル7～10とした。また、比較例としてカソード側のガス拡散層の厚みが一定のものを2種類作製し、これらをセル11および12とした。

【0034】セル7～10の具体的な作製方法は以下の通りである。

＜実施の形態2の単セルの作製方法＞

1. 材料の用意

固体高分子膜；パーフルオロカーボンスルホン酸膜 (Nafion 112 膜、縦12cm×横12cm×厚み50μm)

カソード側のガス拡散層；PTFEが25wt%を占めるように、カーボンブラックとPTFEを混合してスラリーを作製し、テフロンシート上にスクリーン印刷した。この際、スラリーの重ね塗りの面積をガス拡散層の縦方向に沿って徐々に減少させることにより、ガス拡散

層の厚みの勾配を調整した。スラリーの乾燥後、テフロンシートからはぎ取り、380℃で1時間焼成し、前部の厚みが52、70、100、125μm、後部の厚みが50μm（縦10cm×横10cm）のカソード側のガス拡散層とした。

【0035】アノード側のガス拡散層；厚みを50μmと均一にした以外は、カソード側のガス拡散層と同様にして作製した。

カソードおよびアノード；セル1～6のカソードおよびアノードと同様にして作製した。

2. ホットプレス工程

セル1～6の場合と同様にしてホットプレス工程を行った。

【0036】これらのセル7～12の仕様を表2に示す。

【0037】

【表2】

	カソード側ガス拡散層 PTFE 含有量		C/D
	前部; C ( $\mu\text{m}$ )	後部; D ( $\mu\text{m}$ )	
セル 7	52	50	1.04
セル 8	70	50	1.40
セル 9	100	50	2.00
セル 10	125	50	2.50
セル 11	50	50	1.00
セル 12	100	100	1.00

【0038】次にバリエーション1および2の単セルとして、カソード側のガス拡散層の厚み、ならびにアノードあるいはアノード側のガス拡散層の厚みを変えることにより2種類のセルを作製し、これらをそれぞれセル13（バリエーション1）およびセル14（バリエーション2）とした。

【0039】セル13および14の具体的な作製方法は以下の通りである。

#### <バリエーション1および2の単セルの作製方法>

##### 1. 材料の用意

###### （セル13）

固体高分子膜；パーフルオロカーボンスルホン酸膜（Nafion 112 膜、縦12cm×横12cm×厚み50 $\mu\text{m}$ ）

カソード側のガス拡散層；セル7～12と同様にスラリーを作製し、テフロンシート上にスクリーン印刷した。この際、スラリーの重ね塗りの面積をガス拡散層の縦方向に沿って徐々に減少させることにより、ガス拡散層の厚みの勾配を調整した。スラリーの乾燥後、テフロンシートからはぎ取り、380℃で1時間焼成し、前部の厚みが70 $\mu\text{m}$ 、後部の厚みが50 $\mu\text{m}$ （縦10cm×横10cm）のカソード側ガス拡散層とした。

【0040】アノード側のガス拡散層；厚みを50 $\mu\text{m}$ と均一にした以外は、カソード側のガス拡散層と同様に作製した。

カソード；セル1～6と同様に作製した。

アノード；Pt-Ru 担持カーボン粉末、Nafion 溶液、PTFE 分散溶液を所定の割合で混合し、Pt-Ru 担持カーボン粉末：Nafion：PTFE の重量比が100：20：10になるよう調整したスラリーを前記ガス拡散

層に塗布してアノードとした。この際、アノードの先端厚みが20 $\mu\text{m}$ 、後端厚みが40 $\mu\text{m}$ になるように塗布した。

###### 【0041】（セル14）

固体高分子膜；パーフルオロカーボンスルホン酸膜（Nafion 112 膜、縦10cm×横10cm×厚み50 $\mu\text{m}$ ）

カソード側のガス拡散層；セル7～12と同様にスラリーを作製し、テフロンシート上にスクリーン印刷した。この際、スラリーの重ね塗りの面積をガス拡散層の縦方向に沿って徐々に減少させることにより、ガス拡散層の厚みの勾配を調整した。スラリーの乾燥後、テフロンシートからはぎ取り、380℃で1時間焼成し、前部の厚みが70 $\mu\text{m}$ 、後部の厚みが50 $\mu\text{m}$ （縦10cm×横10cm）のカソード側ガス拡散層とした。

【0042】アノード側のガス拡散層；カソード側のガス拡散層と同様にスラリーを作製し、テフロンシート上に繰り返しスクリーン印刷することにより、カソード側のガス拡散層の縦方向に沿って、前部の厚みが30 $\mu\text{m}$ 、後部の厚みが50 $\mu\text{m}$ のアノード側ガス拡散層とした。

カソードおよびアノード；Pt-Ru 担持カーボン、Nafion 112 溶液、PTFE を重量比100：20：10の割合で混合し、前記ガス拡散層に厚さ20 $\mu\text{m}$ で塗布してカソードおよびアノードとした。

###### 【0043】2. ホットプレス工程

セル1～6の場合と同様にホットプレス工程を行った。これらのセル13および14の仕様を表3に示す。

###### 【0044】

###### 【表3】

	ガス拡散層厚み; C ( $\mu\text{m}$ )				アノード厚み; D ( $\mu\text{m}$ )	
	カソード側 前部	カソード側 後部	アノード側 前部	アノード側 後部	アノード側 前部	アノード側 後部
セル 13	70	50	50	50	20	40
セル 14	100	50	100	50	20	20

【0045】このように作製したセル1～14を以下の条件で運転し、セル電圧の経時変化を調べた。

###### （運転条件）

電流密度；0.5 A/cm<sup>2</sup>、セル内運転温度；80℃

燃料ガス；純水素

酸化剤ガス；空気

燃料ガス利用率；70%

酸化剤ガス利用率；40%

また、セル 13 および 14 についてはさらに、後述の燃料ガスの違いによるセル電圧の変化についての試験運転を行った。燃料ガスとしては純水素および改質模擬ガス ( $H_2$ ; 80%,  $CO_2$ ; 20%,  $CO$ ; 50 ppm) を用い、その他の条件は上記と同様に行った。以上の運転条件により得られた各セル 1~14 のセル電圧と運転時間の関係を図 6 と図 7 にまとめた。図 6 はセル 1~6、図 7 はセル 7~14 のデータをそれぞれ示している。

【0046】また、セル 13 および 14 について、燃料ガスの違いによるセル電圧の変化に関する実験結果を表 4 にまとめた。これらについて順次考察を行う。まず図 6 から、カソード側のガス拡散層中のフッ素樹脂含有量を後部より前部で多くしたセル 1~4 は、当該フッ素樹脂含有量を一定にしたセル 5 および 6 に比べ、長時間運転しても優れたセル電圧の安定性を有することが窺える。これはカソード側のガス拡散層の前部において、固体高分子膜からの過度の水分蒸発がガス拡散層中の豊富なフッ素樹脂によって抑えられ、膜の導電性が均一に維持された結果を裏付けるものとみられる。

【0047】さらに、当図 6 において運転時間の経過にほとんど関係なく一定のセル電圧値を示すもの、すなわちセル 3、4、6 に関しては、その特性を示す理由について次のように推論できる。カソード側のガス拡散層に含まれるフッ素樹脂は、その含有量が多くなるほど固体高分子膜に対して高い撥水性を示し、当該固体高分子膜の湿潤性を確保できる反面、あまりフッ素樹脂が多くなると前記層のガス拡散性が低下し、カソードに酸化剤ガスが良好に供給されなくなる。

【0048】したがって、高いフッ素樹脂含有量のガス拡散層を有するセル 3、4、6 のうち、ガス拡散層中で均一にフッ素樹脂含有量が高いセル 6 においては、固体高分子膜の湿潤性が保たれるのでセル電圧の安定性を示すものの、その電圧値にあまり優れない結果となっている。一方、実施の形態 1 に相当するセル 3、4 では、フッ素樹脂含有量はガス拡散層の前部から後部に向かって減少していく構成のため、ガス拡散層中に酸化剤ガスが程良く供給され、固体高分子膜の湿潤性とガス供給量とのバランスが取れ、比較的高いセル電圧と、その安定性について理想的な結果を呈している。

【0049】ここで当図から、セル 1 は本発明の実施の形態の一例ではあるものの、他の実施の形態の各例に比べてやや性能が低下しやすい傾向を示し、またセル 4 では全体的にセル電圧が比較例のセル 5 などに比べて若干

低いことが分かる。これによりガス拡散層のフッ素樹脂含有量は、前部/後部の比が 1.05~2.00 の間に収まる程度が特に望ましいと言える。

【0050】また、カソード側のガス拡散層の前部におけるフッ素樹脂含有量が 15 wt % 未満であると十分な撥水性が得られず、逆に 90 wt % を超えるとガス拡散性が極端に失われる影響があることが別の実験によって明らかになっている。このことから、カソード側のガス拡散層の前部におけるフッ素樹脂含有量は 15~90 wt % の範囲が望ましいと考えられる。

【0051】続いて図 7 を見る。ここではセル 7 以降 14 までの試験運転のデータを示している。当図でも運転時間にほとんど関係なく一定のセル電圧を示すものに、セル 9、10、12 などが見受けられる。セル 12 は従来の比較例であり、カソード側のガス拡散層の均一に 100  $\mu m$  の厚みで構成されている。このため全体的にガス拡散層の厚みが厚すぎ、カソード側への酸化剤ガスの供給がうまく行えず、固体高分子膜の湿潤性が保たれるも低いセル電圧を呈す結果となっている。

【0052】これに対し、実施の形態 2 に相当するセル 9、10 では、カソード側のガス拡散層の厚みが前端部から後端部に向かって減少する構成のため、上記セル 3、4 などと同様に固体高分子膜の湿潤性とガス供給量とのバランスが取れ、良好な性能を有しているものと推測される。セル 11 は従来とほぼ同様のガス拡散層を備えており、運転時間の経過に従って急激にカソード側のガス拡散層前部から固体高分子膜の水分が蒸発し、発電効率が低下したものと思われる。

【0053】また、当図からセル 8、13、14 はどれもほぼ同様に高いセル電圧と安定性を示しており、カソード側のガス拡散層の厚みを変化させるとともにアノードもしくはアノード側のガス拡散層の厚みを変化させてセルの厚みを一定にしても本発明の効果は得られることが示されている。ここで当図から、セル 7 は本発明の実施の形態の一例ではあるが、他の実施の形態の各例に比べて経時的にやや性能が低下しやすい傾向を示し、またセル 10 では全体的にセル電圧が低いことが分かる。これによりガス拡散層の厚みは、前部/後部の比が 1.05~2.00 の間に収まる程度が特に望ましいと言える。

【0054】続いて、表 4 の実験データについて考察する。表 4 を以下に示す。

【0055】

【表 4】



	セル電圧 (mV)	
	純水素使用の場合	改質模擬ガス使用の場合
セル13	650	620
セル14	645	580

## (運転条件)

電流密度: 0.5 A/cm<sup>2</sup>、セル温度: 80℃燃料: 純水素または改質模擬ガス (H<sub>2</sub>: 80%、CO<sub>2</sub>: 20%、CO: 50 ppm)

酸化剤: 空気

燃料利用率: 70%

酸化剤利用率: 40%

【0056】セル13および14では、ともにカソードおよびアノードの触媒としてPt-Ru担持カーボンを使用している。このうちPtは燃料ガスに純水素を用いる場合に良好な触媒作用を呈するが、燃料ガス中に一酸化炭素COが含まれると被毒し、触媒作用が低下する場合がある。一方、RuはPtほどCOに対して被毒作用を受ける性質はないとされている。

【0057】表4では、このようなPtの被毒に基づくセル電圧値の変化を示していると思われる。すなわち燃料ガスに純水素を用いた場合にはセル13および14とも高いセル電圧値を示しているが、改質模擬ガスを用いた場合、これに含まれるCOによるPtの被毒作用によって、セル14のセル電圧は低下する。セル13はカソード側のガス拡散層の厚みの変化に合わせてアノードの厚みを調節する構成であるため、アノードの厚みに比例して触媒量が多くなる。セル14はカソード側のガス拡散層の厚みの変化に合わせてアノード側のガス拡散層の厚みを調節する構成であるため、アノードの触媒量はセル13に比較して少ないことになり、表4に示す結果を呈したと思われる。

【0058】このような実験により、セルユニットを積層し、燃料ガスにCOを含む改質ガスを用いる場合には、本発明の固体高分子型燃料電池のセルユニットはセル13に相当するバリエーション1の構成とするのが望ましいと言える。なお、ガス拡散層の撥水剤にはPTFE以外のフッ素樹脂や、他の材料を適宜使用してもよい。

【0059】また、上記各実施の形態、各バリエーションでは、酸化剤ガスと燃料ガスの流れが平行なセルユニットに基づいて説明したが、セルユニットの構成はこれに限定せず、例えばカソード側とアノード側の各チャンネルプレートのチャンネルが直交する構成のセルユニットであってもよい。

## 【0060】

【発明の効果】以上のことから明かなように、本発明はカソードとアノードの間に固体高分子膜を介挿し、これを2層のガス拡散層で挟持したセル構成を有し、前記カソード側のガス拡散層表面に沿って酸化剤ガス、前記アノード側のガス拡散層表面に沿って燃料ガスがそれぞれ流通されることにより発電する固体高分子型燃料電池として、ガス導入口付近におけるカソード側のガス拡散層の水分透過性が、その他の領域におけるカソード側のガス拡散層の水分透過性よりも低い構成であるため、カソード側のガス導入口付近における固体高分子膜からの過剰な水分蒸発が抑制でき、安定した発電を行うことが可能となる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】実施の形態1の固体高分子型燃料電池を構成するセルユニットの組立図である。

【図2】実施の形態1のセル断面図である。

【図3】実施の形態2のセル断面図である。

【図4】バリエーション1のセル断面図である。

【図5】バリエーション2のセル断面図である。

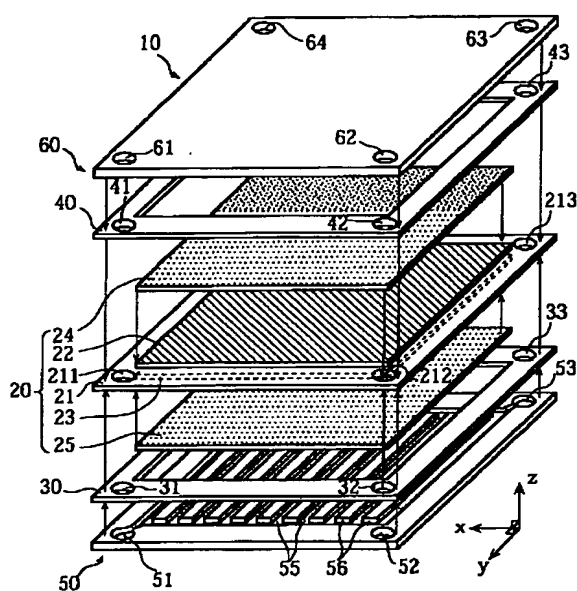
【図6】セル1～6の実験結果を示す図である。

【図7】セル7～14の実験結果を示す図である。

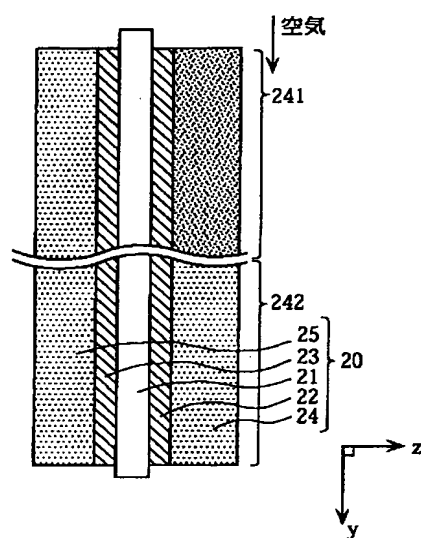
## 【符号の説明】

- 10 セルユニット
- 20 セル
- 21 固体高分子膜
- 22 カソード (触媒層)
- 23 アノード (触媒層)
- 24 カソード側ガス拡散層 (集電体)
- 25 アノード側ガス拡散層 (集電体)
- 50 アノード側チャンネルプレート
- 60 カソード側チャンネルプレート

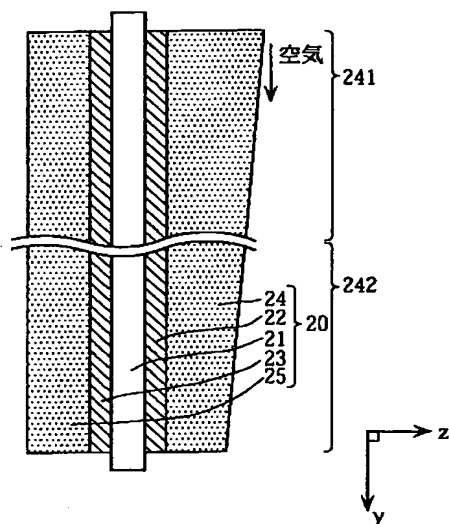
【図1】



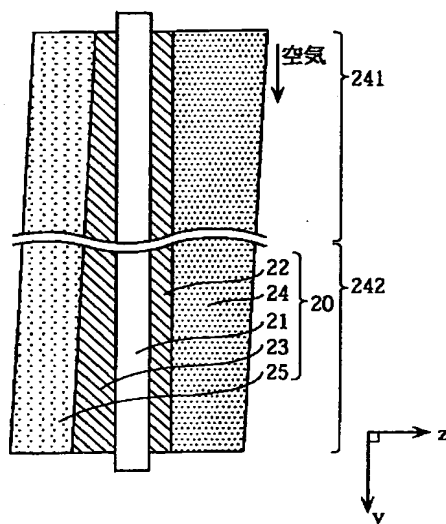
【図2】



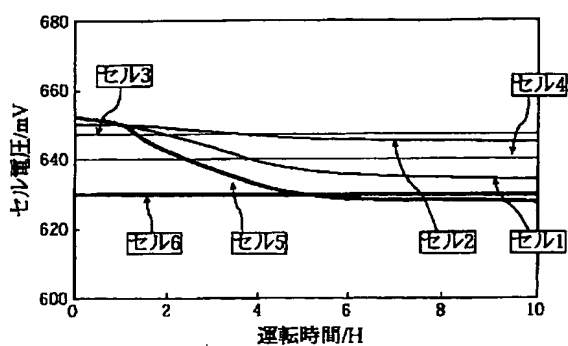
【図3】



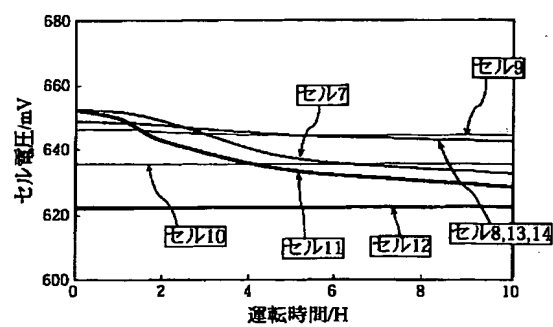
【図4】



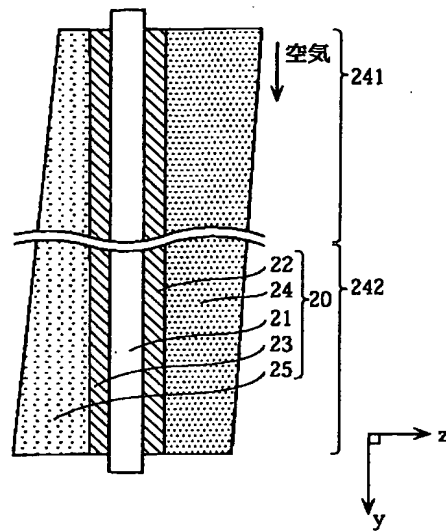
【図6】



【図7】



【図 5】



フロントページの続き

F ターム (参考) 5H018 AA06 AS02 AS03 EE18 HH00  
 HH03 HH05  
 5H026 AA06 CC03 EE19 HH00 HH03  
 HH05  
 5H027 AA06